

# 19 BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



## **DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT**

# **® Offenlegungsschrift** ® DE 100 61 630 A 1

② Aktenzeichen: 100 61 630.5 (2) Anmeldetag: 11. 12. 2000 (43) Offenlegungstag: 27. 6, 2002

(5) Int. CI.7: A 61 C 13/00 A 61 K 6/02

(7) Anmelder:

Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, 79713 Bad Säckingen, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,

② Erfinder:

Hornberger, Helga, Dr., 90425 Nürnberg, DE; Thiel, Norbert, Dr., 79713 Bad Säckingen, DE; Vollmann, Markus, Dr., 79713 Bad Säckingen, DE

66 Entgegenhaltungen:

DE 42 07 180 A1 DE 40 20 893 A1 EP 02 41 384 B1 EP 08 24 897 A2

## Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (A) Vollkeramischer Zahnersatz mit einem Gerüst aus einem cer-stabillisierten Zirkonoxid
- Vollkeramischer Zahnersatz mit einem Gerüst, das aus einem Gerüstmaterial aus einem Cer-stabiliserten Zirkonoxid (Ce-ZrO2) mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-% Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bezogen auf den Anteil an ZrO<sub>2</sub> aufgebaut ist und einem Infiltrationsglasanteil im Gerüst von 0-40 Vol.-% bezogen auf das Volumen des Gerüsts sowie einer auf das Gerüstmaterial abgestimmten Verblendke-

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Cer-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> zur Herstellung von Gerüstmaterialien, die als Restauration im Dentalbereich einsetzbar sind.

### Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen vollkeramischen Zahnersatz mit einem Gerüst aus einem cer-stabilisierten Zirkonoxid, einem Gerüstmaterial, das aus einem Cer-stabilisierten Zirkonoxid (Ce-ZrO2) aufgebaut ist, einem Verfahren zur Herstellung eines Gerüstes in dem erfindungsgemäßen vollkeramischen Zahnersatz, sowie der Verwendung von cer-stabilisiertem ZrO2 zur Herstellung von Gerüstmaterialien.

[0002] Vollkeramische Massen sind heutzutage indiziert für Frontzähne, Inlays, Onlays und Veneers und max. 3gliedrige Seitenzahnbrücken. Größere Arbeiten sind bisher nur mit dichtgesintertem Zirkonoxid möglich. Die Nachteile hier liegen in dem opaken Erscheinungsbild und der schwe- 15 ren Bearbeitbarkeit dichtgesinterter (teilweise yttriumstabilisierter) Zirkonoxid.

[0003] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mehrgliedrige Seitenzahnbrücken mit möglichst hoher Zuverlässigkeit (d. h. hoher Bruchfestigkeit K1c und hohe Biegfestigkeiten) zahntechnisch herzustellen. Mit den bisherigen vollkeramischen Verfahren wird nur eine Bruchzähigkeit mit K<sub>1c</sub>-Werten von 3-6 erreicht. Aufgrund der Sprödigkeit und dem ungünstigen Ermüdungsverhalten von Keramiken benötigt man für mehrgliedrige Seitenzahnbrücken ein Ma- 25 terial mit möglichst hohen Bruchzähigkeiten (K1c) mit gleichzeitig hohen Biegefestigkeiten.

[0004] Das der Erfindung zugrunde liegende technische Problem wird gelöst durch einen vollkeramischen Zahnersatz mit einem Gerüst, das aus einem Gerüstmaterial aus einem Cer-stabilisierten Zirkonoxid (Ce-ZrO<sub>2</sub>) mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-% Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bezogen auf den Anteil an ZrO2 aufgebaut ist und einem Infiltrationsglasanteil im Gerüst von 0-40 Vol% bezogen auf das Volumen des Gerüsts sowie einer auf das Gerüstmaterial abge- 35 stimmten Verblendkeramik.

[0005] Überraschenderweise ergab sich bei Verwendung von Mischungen von Cer-dotiertem Zirkonoxid zu Aluminiumoxid (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eine Steigerung des K<sub>1c</sub>-Wertes unter Verwendung passender Infiltrationsgläser.

[0006] Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße vollkeramische Zahnersatz 5,5-16 mol% CeO2 in ZrO2.

[0007] Die Vorteile liegen hier in der Reproduzierbarkeit der Metastabilität der tetragonalen Phase des cerstabilisierten Zirkonoxides (Ce-ZrO<sub>2</sub>).

[0008] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Gerüstmaterial, das aus einem Cerstabilisierten Zirkonoxid (Ce-ZrO<sub>2</sub>) mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-% Aluminiumoxid (Al2O3) bezogen auf den Anteil an ZrO2 aufgebaut ist.

[0009] Das erfindungsgemäße Gerüstmaterial enthält vor- 50 zugsweise 5,5-16 mol% CeO2 in ZrO2.

[0010] Vorteilhaft ist die leichte Bearbeitbarkeit des Gerüstmaterials vor dem Infiltrieren. Die Zugabe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminiumoxid) gewährleistet die Kompatibilität zu bisher Existierenden Verblendkeramiken.

[0011] In einer Alternative geht das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Gerüstes in dem erfindungsgemäßen vollkeramischen Zahnersatz davon aus, dass das erfindungsgemäße Gerüstmaterial als dichtgesintertes Material formbearbeitet wird.

[0012] Der Vorteil ist hier die formtreue Bearbeitung. Ein aus diesem Material hergestellter vollkeramischer Zahnersatz hätte eine deutlich höhere Bruchzähigkeit (K<sub>1c</sub>) als vergleichbare yttriumstabilisierte Zirkonoxide.

gemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Gerüstes in dem erfindungsgemäßen vollkeramischen Zahnersatz wird das erfindungsgemäße Gerüstmaterial zunächst porös gesintert und danach formbearbeitet.

[0014] Die über die Zwischenstufe durch Reaktionsbinden in Abgrenzung zu einem Sinterprozess hergestellte poröse vollkeramische Gerüste haben den Vorteil der einfa-

chen Maschinenbearbeitbarkeit oder des einfachen manuellen Modellierens unter Beibehaltung der Form und einer beschädigungsfreien Oberfläche. Diese Vorteile führen zu einer hohen Passgenauigkeit und einer verbesserten Biegefestigkeit des daraus hergestellten Zahnersatzes.

[0015] Hieran schließt sich dann eine Verfestigung durch Dichtsinterung oder Infiltration mit einem Infiltrationsglas

[0016] Durch Infiltration ergibt sich die formtreue Wiedergabe ohne Schädigung der Oberfläche.

[0017] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Infiltrationsglas zur Infiltration des erfindungsgemäßen porösen Gerüstes enthaltend 15 bis 35 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10- 25 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 10-25 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-20 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-20 Gew.-% CaO, 0-10 Gew.-% ZrO2, 0-10 Gew.-% TiO2 und 0-15 Gew.-% CeO<sub>2</sub>.

[0018] Das erfindungsgemäße Infiltrationsglas enthält vorzugsweise weitere Metalloxide in einer Oxidationsstufe, die ZrO2 stabilisieren kann. Dazu gehören als Metalloxide insbesondere MgO und Y2O3. Vorzugsweise sind bis zu 10 Gew.-% MgO und bis zu 10 Gew.-% Y2O3 in dem erfindungsgemäßen Infiltrationsglas vorhanden.

[0019] Die Vorteile der Zugabe von Mg, Ce, Y ist die Stabilisierung der tetragonalen Phase bei Raumtemperatur und somit zu einer deutlichen Erhöhung des K<sub>1c</sub>-Wertes. Das Aufnahmevermögen des Glases von Ceroxid beeinflusst die Verspannung zwischen Glas und Matrix.

[0020] Das erfindungsgemäße Infiltrationsglas kann auch Pigmente enthalten.

[0021] Durch Zugabe von Pigmenten kann man von der rein weißen Farbe des Oxides in Richtung der natürlichen Zahnfarbe gehen.

[0022] Der Erfindung liegt als allgemeiner Gedanke die Verwendung von cer-stabilisiertem ZrO2 zur Herstellung von Gerüstmaterialien, die als Restauration im Dentalbereich einsetzbar sind, zugrunde.

[0023] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

### Beispiel 1

[0024] Ein Zirconia/Alumina Gemisch mit der Zusammensetzung 30,8 Gew.-% ZrO2, 62,5 Gew.-% Al2O3 mit einer Korngröße  $d_{50} = 2.7 \,\mu\text{m}$  und 6,7 Gew.-%  $Al_2O_3$  mit einer Korngröße d<sub>50</sub> = 0,7 µm wird hergestellt. Das verwendete ZrO<sub>2</sub> ist Ce-stabilisiert mit einem Anteil von 15,5 Gew.-% CeO<sub>2</sub>. Diese Pulvermischung wurde geformt und bei 1180°C gesintert. Die dabei entstehende Porosität liegt bei ca. 20 Vol%. Die Probe wird bei 1150°C mit einem Lanthanglas infiltriert. Das Lanthanglas enthält 3,95% CeO<sub>2</sub>. Die resultierende Bruchzähigkeit beträgt 7 MPam<sup>1/2</sup>.

### Beispiel 2

[0025] Ce-stab. pures ZrO<sub>2</sub> (ca. 15.5 Gew.-% CeO<sub>2</sub>) wurde gepresst und gesintert bei 1500°C. [0026] Bruchzähigkeit lag bei > 11 MPam<sup>1/2</sup>.

#### Beispiel 3

[0013] In einer anderen Ausführungsform des erfindungs- 65 [0027] Ein Zirconia/Alumina Gemisch mit der Zusammensetzung 50 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>, 50 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Korngröße  $d_{50} = 2.5 \mu m$  der Mischung wird hergestellt. Das verwendete ZrO2 ist Ce-stabilisiert mit einem Anteil von

3

15,5 Gew.-%  $CeO_2$ . Die Pulvermischung wird geformt und bei 1180°C gesintert. Die Probe wird bei 1150°C mit einem Lanthanglas infiltriert. Die resultierende Biegezugfestigkeit liegt bei 622 MPa. Der resultierende Wärmeausdehnungskoeffizient des infiltrierten Materials liegt bei 7,9  $\times$  5  $10^{-6}$  1/K.

#### Patentansprüche

- 1. Vollkeramischer Zahnersatz mit einem Gerüst, das 10 aus einem Gerüstmaterial aus einem Cer-stabilisierten Zirkonoxid (Ce-ZrO<sub>2</sub>) mit einem Anteil von bis zu 25 Gew.-% Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bezogen auf den Anteil an ZrO<sub>2</sub> aufgebaut ist und einem Infiltrationsglasanteil im Gerüst von 0–40 Vol% bezogen auf das 15 Volumen des Gerüsts sowie einer auf das Gerüstmaterial abgestimmten Verblendkeramik.
- 2. Vollkeramischer Zahnersatz nach Anspruch 1, mit einem Anteil von 5,5–16 mol% CeO<sub>2</sub> in ZrO<sub>2</sub>.
- Gerüstmaterial, das aus einem Cer-stabilisierten 20
  Zirkonoxid (Ce-ZrO<sub>2</sub>) mit einem Anteil von bis zu
  Gew.-% Aluminiumoxid (Λl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bezogen auf den Anteil an ZrO<sub>2</sub> aufgebaut ist.
- 4. Gerüstmaterial nach Anspruch 3, mit einem Anteil von 5,5-16 mol% CeO<sub>2</sub> in ZrO<sub>2</sub>.
- 5. Verfahren zur Herstellung eines Gerüstes in einem vollkeramischen Zahnersatz nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gerüstmaterial nach einem der Ansprüche 3 oder 4 als dichtgesintertes Material formbearbeitet wird.
- 6. Verfahren zur Herstellung eines Gerüstes in einem vollkeramischen Zahnersatz nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Gerüstmaterial nach einem der Ansprüche 3 oder 4 porös gesintert wird, danach formbearbeitet wird, gefolgt von einer Verfestigung durch Dichtsinterung oder Infiltration mit einem Infiltrationsglas.
- 7. Infiltrationsglas zur Infiltration eines porösen Gerüstes enthaltend 15 bis 35 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10–25 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 10–25 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5–20 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5–20 Gew.-% CaO, 0–10 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>, 0–10 Gew.-% 40 TiO<sub>2</sub> und 0–15 Gew.-% CeO<sub>2</sub>.
- 8. Infiltrationsglas zur Infiltration eines porösen Gerüstes nach Ansprüch 7, enthaltend weitere Metalloxide in einer Oxidationsstufe zur Stabilisierung des ZrO<sub>2</sub>.
- 9. Infiltrationsglas zur Infiltration eines porösen Gerüstes gemäß Anspruch 8, enthaltend 0–10 Gew.-% MgO und/oder 0–10 Gew.-%  $Y_2O_3$ .
- Infiltrationsglas nach einem der Ansprüche 7 bis 9, enthaltend Pigmente.
- 11. Verwendung von cer-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> zur Herstellung von Gerüstmaterialien, die als Restauration im Dentalbereich einsetzbar sind.

55

60

- Leerseite -